

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PUB-NO: WO009905191A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9905191 A1

TITLE: VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER FOR GEL-FORM SOLID
ELECTROLYTE FORMATION, SOLID ELECTROLYTE, AND BATTERY

PUBN-DATE: February 4, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KATSURAO, TAKUMI	JP
HORIE, KATSUO	JP
NAGAI, AISAKU	JP
ICHIKAWA, YUKIO	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUREHA CHEMICAL IND CO LTD	JP
KATSURAO TAKUMI	JP
HORIE KATSUO	JP
NAGAI AISAKU	JP
ICHIKAWA YUKIO	JP

APPL-NO: JP09803292

APPL-DATE: July 23, 1998

PRIORITY-DATA: JP21272697A (July 24, 1997)

INT-CL (IPC): C08F214/22, C08L027/16, H01B001/12, H01M010/40

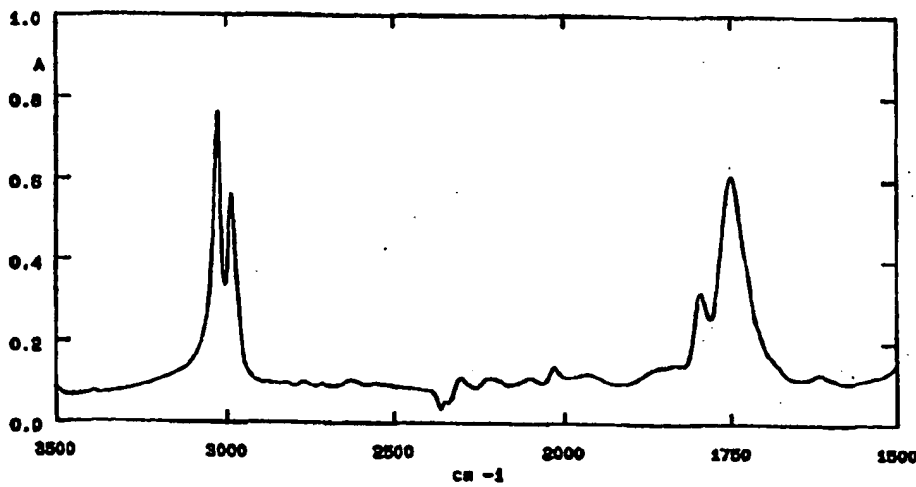
EUR-CL (EPC): C08L027/16; C08F214/22

ABSTRACT:

CHG DATE=19990905 STATUS=C>A solid polymer electrolyte having improved ionic conductivity, improved adhesion to a collector base, and greatly improved heat resistance is formed from a crosslinked vinylidene fluoride copolymer comprising 50 to 97 mol % of vinylidene fluoride monomer units and 0.1 to 5 mol % of units derived from either a monoester of an unsaturated dibasic acid or an epoxy vinyl monomer. It is useful for improving the properties of non-water-base batteries such as lithium ion batteries.

22630



(51) 国際特許分類6 C08F 214/22, C08L 27/16, H01B 1/12, H01M 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO99/05191 (43) 国際公開日 1999年2月4日(04.02.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03292 (22) 国際出願日 1998年7月23日(23.07.98) (30) 優先権データ 特願平9/212726 1997年7月24日(24.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 葛尾 巧(KATSURAO, Takumi)[JP/JP] 〒974-8232 福島県いわき市錦町原田154-1-B3-5 Fukushima, (JP) 堀江勝雄(HORIE, Katsuo)[JP/JP] 〒974-0144 福島県いわき市勿来町大高高松57 Fukushima, (JP) 永井愛作(NAGAI, Aisaku)[JP/JP] 〒974-8261 福島県いわき市植田町本町2-2-12 Fukushima, (JP) 市川幸男(ICHIKAWA, Yukio)[JP/JP] 〒974-8211 福島県いわき市金山町月見台131-7 Fukushima, (JP)	(74) 代理人 弁理士 猿渡章雄(ENDO, Yukio) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER FOR GEL-FORM SOLID ELECTROLYTE FORMATION, SOLID ELECTROLYTE, AND BATTERY (54)発明の名称 ゲル状固体電解質形成用フッ化ビニリデン系共重合体、固体電解質および電池  (57) Abstract A solid polymer electrolyte having improved ionic conductivity, improved adhesion to a collector base, and greatly improved heat resistance is formed from a crosslinked vinylidene fluoride copolymer comprising 50 to 97 mol % of vinylidene fluoride monomer units and 0.1 to 5 mol % of units derived from either a monoester of an unsaturated dibasic acid or an epoxy vinyl monomer. It is useful for improving the properties of non-water-base batteries such as lithium ion batteries.		

(57)要約

フッ化ビニリデン単量体を50～97モル%含み、かつ不飽和二塩基酸のモノエステルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体を0.1～5モル%含み、更に架橋されたフッ化ビニリデン系共重合体により、改善されたイオン伝導性と集電基体との接着性ならびに著しく向上した耐熱を有する高分子固体電解質を形成し、リチウムイオン電池等の非水系電池の特性向上を図る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TC	タークス
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CJ	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

ゲル状固体電解質形成用フッ化ビニリデン系共重合体、固体電解質および電池

5

[技術分野]

本発明は、非水系電池、特にリチウムイオン電池、を形成するに適したゲル型固体電解質形成用の高分子マトリックスを与えるフッ化ビニリデン系共重合体、該フッ化ビニリデン系共重合体により形成されたゲル型固体電解質ならびに該固体電解質を含む非水系電池に関する。

10

[背景技術]

近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型軽量化されている。この電子機器の小型軽量化と相まって、その電源となる電池の小型軽量化の要望も非常に大きくなってきている。少ない容積及び重量でより大きなエネルギーを得るためには電池一本当たりの電圧が高いことが必要となり、この見地から最近リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵可能な炭素質材料を負極活物質とし、正極活物質として例えばリチウムコバルト酸化物を使用した電池が注目されている。

15

しかしながら、水系の電解液を用いるとリチウムまたはリチウムイオンを吸蔵した炭素質材料やリチウムアルミニウム合金に接すると容易に分解されてしまうため、電解液としてはリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系の電解液が用いられている。この非水系電解液の電解質としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等がある。また、電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラク

20

25

トン、などの高誘電率を有し電解質をよく溶解する溶媒と、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、などの低沸点溶媒との混合溶媒が主として用いられる。高誘電率を有する溶媒の沸点は一般に約200℃以上と高く、
5 常温での蒸気圧も低いが、低粘度溶媒の方は一般に沸点は約100℃付近のものが多く、常温での蒸気圧も高い。

一方このような有機電解液が注入された非水系二次電池が高温にさらされて内部の電解液の蒸気圧が非常に大きくなったり、また過充電されて電解液の分解ガスが発生したりすると、電池内部の圧力が増大し爆発
10 するかも知れない危険な状態になることが予測される。そのため、現在市販されている非水系二次電池には高くなりすぎた圧力を、電池そのものが爆発する前に解放するために破裂板が装着されている。この破裂板が作動すれば着火しやすい有機電解液の蒸気が電池外部に漏れ出すことになる。このような漏液の他の原因としては、缶体とキャップ部のパッキンの経時変化による劣化や、電池が不用意な取り扱い方をしておき
15 るパッキン部の変形などが予想される。よって非水系電解質を用いた電池には、万一非水系電解液が電池外部に漏れるとその電解液の高い蒸気圧ゆえ容易に着火し火災を招く潜在的な危険性が存在する。

これまでリチウムを用いた非水系二次電池は、主として携帯電話やパーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダなどの家庭で用いられる小型電子機器の電源として用いられてきた。この間、通常の使用環境下では市場での火災の事故発生は皆無であり、二次電池の安全性についても一般の理解が得られてきた。そこで、これまでの安全性に関する実績をもと
20 に、最近になって電気自動車用や、夜間電力を有効利用するためのロードレベリング用の大型電源としての開発が本格化してきている。電池

が大型化すると、万一火災が生じたときの危険性は、小型電池の時とは比較にならない。そこでこのような大型の二次電池に対しては、従来以上にその安全対策は重要になってくる。

5 本発明者らは、このような二次電池の安全性に関する問題が、有機溶媒、特に低温での蒸気圧の高い低粘度溶媒の使用に起因すること、また
万一電池のパッキン部が不良になると有機電解液が容易に流れ出す構造
であることに着目し、その改善を考えた。即ち、例えば既に1970年
代から開発されている高分子であるポリエチレンオキサイドと、高誘電
率溶媒であるプロピレンカーボネートで構成された、ゲル状の物質中に
10 LiClO_4 、や LiPF_6 等のリチウムの電解質を分散させることにより
得られたものをはじめとする高分子固体電解質が、大型電池の安全上必須
であると判断した。しかしながらこれまで各種の高分子固体電解質の
開発が伝えられ、実際それらを用いた一次電池も市販されているものの、
二次電池として用いられて数百回を超えるサイクル特性が得られたもの
15 はない。その原因の一つは固体電解質に用いられる高分子マトリクス物
質がリチウム金属やリチウムを吸蔵する負極との界面で還元されてしま
い、リチウムイオンの伝導性の悪い不動態膜が生長してしまうためであ
ると考えられる。また今一つの原因は、従来の有機溶媒を用いた電解液
に比し、高分子固体電解質のリチウムイオンの伝導度が低いために電池
20 の内部抵抗が高くなり、電極活物質の本来の容量を利用しようとする
と過充電や過放電が生じ、電極活物質を短時間に劣化させるためであると
考えられる。

ところでフッ化ビニリデン重合体は、現在非水系電解液を用いた小型
のリチウムイオン二次電池の電極活物質を結着するバインダーとして積
25 極的に利用されている。それはテトラフルオロエチレン重合体がりチウ
ムにより容易に還元されてしまうような負極電極上での還元性雰囲気で

も、このフッ化ビニリデン重合体は全く還元されず、殆どの有機電解液が酸化されてしまうような正極上での酸化性雰囲気でも全く酸化されず、広い電位窓に亘って電気化学的に安定であるからである。

5 またフッ化ビニリデンのモノマーは、二個の水素が電子のドナーとなり、二個のフッ素が電子のアクセプターとなるので、モノマー単位で高い分極を有しており、電解質などの極性を有する物質をよくその内部に溶解させる媒体となるからである。

10 さらに特公昭54-044220号公報で明らかにされているように、ガラス転移点の低い高分子中では、有機色素分子のような巨大分子でも室温で高分子中を高速に伝搬することが知られている。フッ化ビニリデン重合体は、そのガラス転移点が -45°C と低く、室温はガラス転移点から 50°C 以上も高いのでその非晶部の分子運動は十分に活発で、その内部に包含した電解質を高速に伝搬させる能力があると考えられる。

15 以上の理由で、活物質を包みながらも、活物質内部へのリチウムイオンの伝搬を阻害しないと言う相矛盾する特性を備えなければならないバインダーとして、フッ化ビニリデン重合体が広く使用されているものと考えられる。

20 そこで高分子固体電解質の基本的な骨格構造としてフッ化ビニリデン重合体を用いることが当然予測されるが、これについては既に1980年代初頭に、日本においてフッ化ビニリデン重合体を用いた高分子固体電解質が既に報告されている (Tsuchida, E. et al. *Electrochimica Acta*, 28 (5), 591-595 (1983))。

25 しかしながらフッ化ビニリデン重合体は、約50%結晶化した結晶性高分子であり、結晶部の高分子の分子運動性は極端に悪いため、結晶部のイオン伝導性は非常に低いと思われる。そこで1990年代になると、

米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号公報に開示されている如く、フッ化ビニリデンと 6 フッ化プロピレンとの結晶性を低下させた共重合体を用いた高分子固体電解質が報告されている。この特許公報に開示されている 8 w t % 以上の 6 フッ化プロピレンを共重合したフッ化ビニリデン系共重合体は、6 フッ化プロピレン中の 3 フッ化メチル基が立体障害となるため、その結晶化度が大変低い。よってフッ化ビニリデンの単独重合体を用いたものに比較し、高いイオン伝導性が得られているものと考えられる。

しかし、このフッ化ビニリデンと 6 フッ化プロピレンとの共重合体を用いた高分子固体電解質にも大きな実用上の欠点があることが明らかになってきた。即ち、有機溶媒と混合されたゲルを二次電池用材料として用いられたとき、銅箔（負極用）やアルミニウム箔（正極用）に代表される集電基体とゲルとの接着性が乏しいため、活物質等の粉末電極材料を含むゲル層の剥離に伴う電池組立工程における歩留まりが悪化したり、さらには電池を長期間使用しているとその放電容量が経時的に低下する場合があります、実用上問題であった。

電解液で膨潤したゲル電解質の金属箔のような平滑な面への接着性を考えた場合、どうしてもゲルに含まれる電解液がゲルと集電基体間の化学的作用を妨害し、現状の共重合体では接着性が低下する。一方エッチング等により、集電基体表面に凹凸をつけ、アンカー効果によりゲルを物理的に接着させようというアイデアもあるが、集電基体の表面処理に手間を要し、期待されるほどの効果が必ずしも得られない。

[発明の開示]

本発明の主要な目的は、非水系電解液に膨潤された状態で適度のイオン伝導度を有し、集電基体との接着性および粉末電極材料の保持性に優れ、更に耐熱性に優れた高分子固体電解質を与える高分子マトリクスの形成に適したフッ化ビニリデン系共重合体を与えることにある。

本発明の別の目的は、このようなフッ化ビニリデン系共重合体を用いて形成した高分子固体電解質ならびに該高分子固体電解質を含む非水系電池を提供することにある。

5 本発明者らの研究によれば、適度にフッ化ビニリデン含量を低減して非晶質部分を増大させ、適当な極性基を共重合により導入し且つ架橋させたフッ化ビニリデン系共重合体を用いることが、上述の目的の達成のためには極めて有効であることが見出された。

すなわち、本発明は、その第1の観点において、フッ化ビニリデン単量体を50～97モル%含み、かつ不飽和二塩基酸のモノエステルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体を0.1～5モル%含み、更に化学的あるいは物理的に架橋されているフッ化ビニリデン系共重合体を提供するものである。

改善された集電基体との接着性ならびに粉末電極材料の保持性は、酸またはエポキシ基からなる極性基の導入と、フッ化ビニリデン含量の低下による非晶質部分の増大に伴うゴム特性により生じたものと解される。

15 また、本発明の高分子固体電解質は、上記フッ化ビニリデン系共重合体からなる高分子マトリックスに非水系電解液を含浸させてなることを特徴とするものである。

更に、本発明は、リチウムを吸蔵放出する正極材料からなる正極と、同じくリチウムを吸蔵放出する負極材料からなる負極を備えた二次電池形成用の高分子固体電解質であって、上記架橋されたフッ化ビニリデン系共重合体により正極または負極を構成する粉末電極材料を結着保持させて電極構造体を形成させ、且つ非水系電解液を含浸させることにより、該フッ化ビニリデン系共重合体がゲル状固体電解質とされ、粉末電極材料と一体の電極構造物として形成された高分子固体電解質を提供するものである。

また本発明は、正極と負極との間に上記のいずれかの高分子固体電解質を有することを特徴とするものである。

より詳しくは、上記した架橋フッ化ビニリデン系共重合体からなる高分子マトリックスに非水系電解液を含浸させ、粉末電極材料を実質的に
5 含まない高分子固体電解質層は、一對の正極と負極の間に配置された際に、電解液とセパレータの役割を兼ね備えたものとなる。

また上記高分子固体電解質に正極または負極の粉末電極材料を分散含有させた高分子固体電解質層は、それぞれ正極層または負極層を形成する。

10 そして、それぞれ集電基体に接着された正極および負極層としての高分子固体電解質層間にセパレータとしての機能を有する高分子固体電解質層を挾持させることにより本発明の非水系電池が形成される。正極層および負極層を構成する高分子固体電解質層とセパレータの機能も有する高分子固体電解質層は、いずれもゲル同士であるため、互いに良好な
15 接着性を示し、簡単に剥離しない積層構造を与える。

また、上記の非水系電解液を保持するポリマーを含む高分子固体電解質層を用いずに従来の非水系電解液とセパレータを用いる電池においても、上記のゲル状固体電解質を含む正極および負極構造体を使用できる。

[図面の簡単な説明]

20 第1図は、本発明の非水系電池の基本的積層構造を示す厚さ方向断面図。

第2図は、参考例1で得られたフッ化ビニリデン系共重合体のFT-IRチャート。

25 第3図は、参考例3で得られたフッ化ビニリデン系共重合体のFT-IRチャート。

第4図は、参考例4で得られたフッ化ビニリデン系共重合体のFT-

I Rチャート。

第5図は、比較例2で得られたフッ化ビニリデン系共重合体のF T - I Rチャート。

第6図は、市販のフッ化ビニリデン単独重合体のF T - I Rチャート。

5 [発明の実施の形態]

本発明の固体電解質形成用フッ化ビニリデン系共重合体は、フッ化ビニリデン単量体を50モル%以上、97モル%以下含み、かつ不飽和二塩基酸のモノエステルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体を0.

10 1モル%以上、5モル%以下含み、更に架橋されたフッ化ビニリデン系共重合体である。不飽和二塩基酸のモノエステルとしては、炭素数5～8のものが好ましく、例えばマレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル等を挙げることができ、特にマレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステルが好ましい。エポキシ基
15 を含有するビニル単量体としては、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル等を挙げることができる。中でもアリルグリシジルエーテルが好ましい。

フッ化ビニリデンの優れた耐酸化還元特性を保持するためには、該共
20 重合体中に含まれるフッ化ビニリデン重合単位は多い程良く、少なくとも50モル%以上とする必要がある。また、得られた固体電解質のイオン伝導度を高くするためには、該共重合体中に含まれるフッ化ビニリデン単量体以外の単量体が多い程良く、フッ化ビニリデン単量体は最大でも97モル%以下とする必要がある。さらに不飽和二塩基酸のモノエ
25 テルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体の含量は、接着性を付与するために上記共重合体中に0.1モル%以上、5モル%以下でなければ

ばならない。5モル%を越えると共重合性が悪くなり、重合時間が極端に長くなり実用的でない。

本発明のフッ化ビニリデン系共重合体は、所定の組成条件が満たされる範囲で、上記フッ化ビニリデンと、不飽和二塩基酸のモノエステルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体と、のみから構成することもできるが、より好ましくは、モノフッ化エチレン、3フッ化エチレン、4フッ化エチレン、3フッ化モノ塩化エチレン、6フッ化プロピレン等のフッ化ビニリデンとの共重合性の良い含フッ素単量体を含めた共重合体とすることにより、非水系電解液に対する溶解性を過度に増大させることなく、より効果的に結晶性を低下させ、非晶部を増大させて、イオン伝導性を増大することが好ましい。

耐熱性を良好とするために上記フッ化ビニリデン系共重合体は比較的高分子量であることが望ましく、より具体的には固有粘度（本願においては、樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度、を意味する）が、0.5～10.0、特に0.8～7.0の範囲のものが好ましい。

前記フッ化ビニリデン系共重合体は、単独もしくは他の高分子マトリックス形成用樹脂との混合物として使用することが可能であるが、少なくとも高分子マトリックスの50重量%以上を占めることが望ましい。他の樹脂の例としては、フッ化ビニリデン単独重合体や、前記フッ化ビニリデン系共重合体とは異なる単量体との共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートなどの従来から高分子固体電解質として用いられている重合体やそのオリゴマー等が挙げられる。

上記高分子マトリックスとともに本発明の固体電解質を形成する非水系電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を、非水系溶媒（有

機溶媒) 100重量部に対し、5～30重量部の割合で溶解したものを
用いることができる。

ここで電解質としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、
 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、
5 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、等がある。また、電解質の有機
溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-
ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネ-
ート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラ
10 クトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジエチレングリコ-
ールジメチルエーテル、及びこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ず
しもこれらに限定されるものではない。

本発明の非水系電池の基本構造は、図1に断面図を示すように、一般
的にはシート状に形成された固体電解質1を、同様の固体電解質を含む
15 一对の正極2 (2a:集電基体、2a:正極合剤層) 及び同様の固体電
解質を含む負極3 (3a:集電基体、3b:負極合剤層) 間に挟持され
た形態で配置することにより得られる。

すなわち、本発明の固体電解質は、電極活物質と非水系電解液を保持
する正極合剤層2aおよび負極合剤層2bの構造体、さらにはその両極
20 層間に挟持されるゲル層1を構成するために使用される。正極合剤層2b
および負極合剤層3bは、例えば以下のようにして形成される。まず、
上記フッ化ビニリデン系共重合体 (あるいは他の樹脂との混合物) を有
機溶媒、粉末電極材料とともに混合してスラリーとし、集電基体2aま
たは3aに塗布する。次に、有機溶媒を乾燥・除去して得られた電極体
25 を電解液に浸漬し、電解液を含浸させることにより正極2または負極3
が得られる。ここで用いる有機溶媒とは、好ましくは極性のものであり、

- 例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、などが
- 5 挙げられる。これら有機溶媒は単独でまたは二種以上混合して用いられ、これら有機溶媒100重量部当たり、上記共重合体を0.1~30重量部、特に1~25重量部、の割合で使用することが好ましい。電極構造体の電解液への含浸時間は数時間あれば十分であり、それ以上長くても効果は変わらない。
- 10 正極2-負極3間に挟持されるゲル層1は上記フッ化ビニリデン系共重合体（あるいは他の樹脂との混合物）と、非水系電解液とから、例えば以下のようにして形成される。まず、前記のように電解質を有機溶媒に溶解して非水電解液を形成する。次にフッ化ビニリデン系樹脂を、揮発性の有機溶媒に溶解した溶液を調製し、上記非水電解液と均一に混合
- 15 する。更に前記揮発性の有機溶媒を揮発させる工程を経てフィルム状の高分子固体電解質を得る。このとき用いる揮発性の有機溶媒としては、比較的低い温度で高い蒸気圧を有し揮発しやすく且つフッ化ビニリデン系共重合体をよく溶解するものが好ましい。テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 3-ジオキソラン、シクロヘキサノン、等が用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。
- 20

- また、電解質を溶解する有機溶媒としてよく用いられるプロピレンカーボネートなどはそれ自身がフッ化ビニリデン系共重合体の溶媒として用いることが可能であるので、揮発性の有機溶媒を用いることなく高分子
- 25 固体電解質を構成することが可能である。この場合は、予めフッ化ビニリデン系共重合体を有機溶媒で溶解した溶液の中に電解質を加えて更に

溶解することも可能であるし、フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を同時に有機溶媒で溶解することも可能である。フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を溶解させた溶液を室温に冷やしてゲル化させフィルム状の高分子固体電解質からなる膜構造物 1 を得る。

- 5 更に、フッ化ビニリデン系共重合体をフィルム化してから電解液を含浸して高分子固体電解質を得ることも可能である。少量生産のためのフィルム化する手段としては、先に示したテトラヒドロフランなどの有機溶媒で本フッ化ビニリデン系共重合体を溶解し、その溶液をガラス板などの上にキャストして溶媒を蒸発させる溶媒キャスト法が好適に利用される。
- 10 また大量生産のためのフィルム化手段としては、インフレイション法やTダイ押し出し法、カレンダー法等の通常のフィルム化手段が好適に利用される。このフィルム化するときに架橋剤を同時に添加してフィルム化時に、放射線を照射したり加温したりして架橋反応を促進させることも好適に行える。尚、架橋後に電解液を含浸する方が、架橋時に電解液が無い分余計な副反応が抑えられ架橋効率は一般に増大する。
- 15

- リチウムイオン電池としての構成を例に取った場合、固体電解質ゲル層 1 は、厚さ 0.002~1.000 mm、特に 0.010~0.200 mm 程度であることが好ましく、フッ化ビニリデン系共重合体 100 重量部に対して、10~1000 重量部、特に 100~500 重量部の割合で非水電解液を含浸させたものが好ましく用いられる。
- 20

- また正極 2 および負極 3 は、鉄、ステンレス網、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが 0.005~1.00 mm、小規模の場合には例えば 0.005~0.020 mm となるような集電基体 2 a、3 a の例えば一面に、例えば厚さが 0.010~1.000 mm の正極合剤層 2 b、負極合剤層 3 b を形成し、更に電解液を含浸することにより得られる。
- 25

正極合剤層 2 b および負極合剤層 3 b は、上述したフッ化ビニリデン系共重合体と電解液を揮発性の有機溶媒に溶解した溶液、例えば 100 重量部に対し、粉末電極材料（正極または負極活物質及び必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤） 1 ~ 20 重量部を分散させて得られた電極合剤スラリーを塗布乾燥により得られる。

リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式 $LiMY_2$ （M は、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V 等の遷移金属の少なくとも一種；Y は O、S 等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）をはじめとする複合金属酸化物や $LiMn_2O_4$ などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。

負極の活物質としては、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの、さらには椰子殻活性炭等の炭素質物質に加えて、金属酸化物系の GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 SiO 、 SiO_2 等、或いはこれらの複合金属酸化物等が用いられる。

本発明においては、層 1、2 b および 3 b の高分子固体電解質の少なくとも一を構成するフッ化ビニリデン系共重合体を、積極的に架橋することにより、該共重合体の非水系電解液への溶解を抑制し、適度に膨潤したゲル状態を維持させる。その結果、電池としてより高温での使用が可能となり、電池の耐熱性を向上するのに役立つものである。この架橋法としてはポリアミン類や、ポリオール類や、不飽和結合を有する重合性架橋剤とラジカル発生剤を添加して行なう化学的手段と、電子線照射やガンマー線照射などの物理的手段とが好適に用いられる。3 フッ化モノ塩化エチレンの塩素の部分はアミンなどのアルカリ物質により容易に脱塩素を起こすため、架橋の促進のためには好適な共重合体を与える。

また、該化学的架橋法においてカーボンブラック、黒鉛、シリカゲル、フロリジル、等の粉体を添加することにより、架橋速度が極端に速められることが見出されている。架橋は、得られる高分子固体電解質が、80℃以上、好ましくは、100℃以上の温度に耐える形状保持性を有し、
5 また電解液を含浸したゲル状固体電解質として80℃以上、好ましくは100℃以上の温度で溶解しない耐熱性を有する程度に行なうことが好ましい。

なお、該共重合体の架橋は該共重合体の乾燥フィルムまたは電解液を含むフィルム、該共重合体の有機溶媒溶液、あるいは該共重合体と電極
10 活物質を含む合材、のいずれの状態においても行なうことができる。

また正極層2bおよび負極層2bの形成に際し、共重合体に電解液を含浸してゲル化する工程は、活物質と導電助剤を含む電極層を形成するとき同時に行ってもよいし、電極層を形成してから電解液を含浸してもよい。

15 化学的架橋に用いられるポリアミン類としては、ジブチルアミン、ピペリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサジアミン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メ
20 タカルバメート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

ポリオール類としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

25 不飽和結合を有する重合性架橋剤としてはジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、

ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチルグリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、
5 アクリル酸アリル、2-ヒドロキシ 1, 3-ジメタクリロキシプロパン、ビスフェノール系ジメタクリレート、ビスフェノール系ジアクリレート、環状脂肪族ジアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリルホルマール、トリアクリルイソシアヌネート、トリアリルシアヌネート、脂肪族トリアクリレート、
10 テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、脂肪族テトラアクリレート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

ラジカル発生剤としては、各種の有機過酸化物が使用可能であり、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ベンゾイル
15 パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、2, 5-ジメチル-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート類、等が好適に用いられが、これらに限定されるものではない。

また上記のポリアミン類や、ポリオール類や、不飽和結合を有する重合性架橋剤とラジカル発生剤に加えて加硫促進剤として、フッ化ビニリ
20 デンの脱フッ酸反応を促進するが、それ自身は付加しにくい性質の化合物が用いられる。加硫促進剤の例としては $R_4P^+X^-$ 、 $R_4N^+X^-$ で示される有機フォスフォニウム塩、第4級アンモニウム塩などが用いられる。

25 本発明の高分子固体電解質は正極或いは負極の活物質のバインダーとしても用いられるが、この場合は電子伝導性をもたせるために導電助剤

としてカーボンブラック、黒鉛微粉末あるいは繊維等の炭素質物質やニッケル、アルミニウム等の金属微粉末あるいは、繊維が添加される。この導電助剤を受酸剤（加硫反応時に発生するフッ酸などの酸性物質の受容体）として用いることも可能であり、黒鉛微粉末よりカーボンブラックの方がゲル化の進行が速い原因は、カーボンブラックが受酸剤として働いていると推定される。従来、受酸剤として用いられてきた酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化珪素、酸化錫、等は電池内部でリチウムイオンをトラップすることが考えられ、電池性能に悪影響を与える可能性があるので使用に適さない。カーボンブラックの添加量はフッ化ビニリデン系共重合体の0.1～50重量%が適当である。

前記高分子固体電解質を架橋するその他の方法としては、電子線やガンマー線を照射して架橋構造を導入する手段が好適に用いられる。このときの放射線量としては10～500kGy程度が好適である。また、この放射線架橋の効果を増大するために、予め、高分子固体電解質の中に先に挙げた不飽和結合を有する重合性架橋剤を添加することも好適に用いられる。

上記のようにして得られた図1に示す構造の積層シート状電池体は、必要に応じて、捲回し、折り返し等により更に積層して、容積当たりの電極面積を増大させ、更には比較的簡単な容器に収容して取り出し電極を形成する等の処理により、例えば、角形、円筒型、コイン型、ペーパー型等の全体構造を有する非水系電池が形成される。

[実施例]

以下、図面、参考例、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。

25 (フッ化ビニリデン系共重合体の調製)

(参考例1)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メ
チルセルロース 0. 8 0 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
3. 6 g、フロン 2 2 5 c b 3. 6 g、マレイン酸モノメチルエステル
8. 0 g、フッ化ビニリデン 3 7 2 g 及び 6 フッ化プロピレン 2 8 g を
5 仕込み、2 8 °C で 8 6 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラ
リーを脱水、水洗後 8 0 °C で 2 0 時間乾燥して重合体粉末を得た。重合
率は、8 0 重量%で、得られた重合体の固有粘度は 1. 2 4 であった。

(参考例 2)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メ
10 チルセルロース 0. 8 0 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
3. 6 g、フロン 2 2 5 c b 3. 6 g、アリルグリシジルエーテル 4.
0 g、フッ化ビニリデン 3 7 2 g 及び 3 フッ化モノ塩化エチレン 4. 0 g
を仕込み、重合開始させて 2 時間後から 3 フッ化モノ塩化エチレン 2 4 g
を 1. 0 g、1 時間ごとに分割添加して、2 5 °C で 6 0 時間懸濁重合を
15 行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 8 0 °C で 2 0 時間
乾燥して重合体粉末を得た。重合率は、7 5 重量%で、得られた重合体
の固有粘度は 1. 0 3 であった。

(比較例 1)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 1 7 6 g、メ
20 チルセルロース 0. 3 g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネー
ト 3. 3 g、フッ化ビニリデン 5 5 2 g 及び 6 フッ化プロピレン 4 8 g
を仕込み、2 8 °C で 1 6. 5 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合
体スラリーを脱水、水洗後 8 0 °C で 2 0 時間乾燥して重合体粉末を得た。
重合率は、8 0 重量%で、得られた重合体の固有粘度は 1. 4 1 であっ
25 た。

(参考例 3)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メ
チルセルロース 0.80 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
2.8 g、フロン 225cb2.8 g、ヘキサフルオロプロピレン 104 g、
マレイン酸モノメチルエステル 4.0 g、フッ化ビニリデン 296 g を
5 仕込み、28℃で 64.5 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体
スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。
重合率は、80 重量%で、得られた重合体の固有粘度は 1.13 であっ
た。

(参考例 4)

10 内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メ
チルセルロース 0.80 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
3.6 g、フロン 225cb3.6 g、ヘキサフルオロプロピレン 64 g、
マレイン酸モノメチルエステル 4.0 g、フッ化ビニリデン 336 g を
仕込み、28℃で 54.5 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体
15 スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。
重合率は、80 重量%で、得られた重合体の固有粘度は 1.13 であっ
た。

(比較例 2)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1040 g、メ
チルセルロース 0.80 g、酢酸エチル 2.5 g、ジイソプロピルパー
20 オキシジカーボネート 4 g、マレイン酸モノメチルエステル 4.0 g、
フッ化ビニリデン 396 g を仕込み、28℃で 47 時間懸濁重合を行っ
た。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥
して重合体粉末を得た。重合率は、80 重量%で、得られた重合体の固
25 有粘度は 1.13 であった。

参考例 1、3、4 及び比較例 2 で得られたフッ化ビニリデン系共重合

体のFT-IRチャートをそれぞれ図2～5として添付する。同じくフッ化ビニリデン単独重合体（クレハ「KFポリマー#9100」）のFT-IRチャートである図6との対比において、波数 1750 cm^{-1} 近傍に導入されたカルボキシル基中のC=O伸縮運動に対応する吸収ピークが
5 明らかである。当該ピークと、 3025 cm^{-1} または 2983 cm^{-1} のCH伸縮運動に対応する吸収ピークとの対比により、およそそのカルボン酸含量が算定される。

（高分子固体電解質膜の作製）

上記参考例ならびに比較例で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系
10 共重合体15gをテトラヒドロフラン90gに溶解させ、第一の溶液を調製した。次にLiPF₆ 1.5gをプロピレンカーボネート10ml中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を混合してよく攪拌した後、ガラス板上にキャストし、テトラヒドロフランを揮発させるために室温で1時間静置した。なお、以上の作業は電解質
15 が水分などにより分解されないように露点が -70°C 以下の窒素気流下で行った。得られた厚さ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ のゲル状の固体電解質膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

（化学架橋高分子固体電解質膜の作成：実施例1A～3A）

参考例1～3で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重合体10g
20 をテトラヒドロフラン90gに溶解させ、そこに架橋剤としてヘキサメチレンジアミン1.5g、加速剤としてジエチルアミン0.6gを添加し、第一の溶液を調製した。次にLiPF₆ 4.5gをプロピレンカーボネート30ml中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を室温で混合して1時間よく攪拌した後、ガラス板上にキ
25 ャストし、テトラヒドロフランを揮発させるために 50°C で12時間静置した。得られた厚さ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ のゲル状の固体電解質膜を秤量したと

ころ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

(物理架橋高分子固体電解質膜の作成：実施例 1 B～3 B)

参考例 1～3 で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重合体 10 g
をテトラヒドロフラン 90 g に溶解させ、そこに架橋剤としてトリアリ
5 ルイソシアヌレート 1.0 g を添加し、第一の溶液を調製した。次に
LiPF₆ 6 g をプロピレンカーボネート 30 ml 中に溶解させた第二の
溶液を調製した。この第一の溶液をガラス板上にキャストし、テトラヒ
ドロフランを揮発させるために室温で 1 時間静置した。得られた厚さ約
30 μm のキャスト膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに
10 見合った重量減少が確認された。このキャスト膜にガンマー線を 50 kGy
の線量で照射して架橋を行わせた。次にこの架橋されたキャスト膜を第
二の溶液に浸漬して 80℃ で 2 時間保持し電解液を含浸した厚さ約 100
μm のゲル状固体電解質膜を得た。

(負極構造体の作製)

15 上記参考例及び比較例で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重
合体 10 g をピッチ系多孔質炭素材料 (呉羽化学工業製「カーボトロン
P」) 90 g および N-メチル-2-ピロリドン 90 g と混合した。得
られたスラリーを厚さ 0.010 mm の銅箔上に塗布し、130℃ で乾
燥させ、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去し、乾燥電極を得た。
20 次に LiPF₆ 1.5 g をプロピレンカーボネート 10 ml 中に溶解させ
た溶液 (電解液) に乾燥電極を室温で 3 時間浸漬した後に、溶液から取
り出し、負極構造体を作製した。

(化学架橋負極構造体の作製：実施例 1 A～2 A)

25 上記参考例 1～2 で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重合体
10 g、ピッチ系多孔質炭素材料 (呉羽化学工業製「カーボトロン P」)
80 g、及び導電助剤であるカーボンブラック (三菱化学製) 5 g をジ

エチレングリコールジメチルエーテル100gに溶解させ、そこに架橋剤としてヘキサメチレンジアミン1.0gを添加し混合して、第一のスラリー状溶液を調製した。次にLiPF₆ 4.5gをプロピレンカーボネート30ml中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を混合して室温で1時間よく攪拌したところ溶液粘度の上昇が観察され、ゲル化が急速に進行していることがうかがわれた。粘度の上昇したスラリー状溶液を厚さ0.010mmの銅箔上に塗布し、120℃で乾燥させ、ジエチレングリコールジメチルエーテルを蒸発除去し、乾燥電極を得た。次にLiPF₆ 1.5gをプロピレンカーボネート10ml中に溶解させた溶液（電解液）に乾燥電極を室温で4時間浸漬した後に、溶液から取り出し、負極構造体を作製した。

（物理架橋負極構造体の作製：実施例1B～2B）

上記参考例1～2で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重合体10g、トリアリルイソシアヌレート1.0g、ピッチ系多孔質炭素材料（呉羽化学工業製「カーボトロンP」）90gおよびN-メチル-2-ピロリドン90gとを混合した。得られたスラリーを厚さ0.010mmの銅箔上に塗布し、100℃で乾燥させ、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去し、乾燥電極を得た。次にこの乾燥電極にガンマー線を50kGyの線量で照射して架橋を行かせた後、100℃で2時間真空乾燥を行った。次にLiPF₆ 1.5gをプロピレンカーボネート10ml中に溶解させた溶液（電解液）に、架橋した乾燥電極を室温で4時間浸漬した後に、溶液から取り出し、負極構造体を作製した。

（正極構造体の作製）

上記参考例1～2及び比較例で得られたそれぞれのフッ化ビニリデン系共重合体7重量部をLiCoO₂ 85重量部、導電性カーボンブラック8重量部およびN-メチル-2-ピロリドン60重量部と混合した。得

- 5 られたスラリーを厚さ0.010mmのアルミ箔上に塗布し、130℃で乾燥させ、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去し、乾燥電極を得た。次にLiPF₆ 1.5gをプロピレンカーボネート10ml中に溶解させた溶液（電解液）に乾燥電極を室温で3時間浸漬した後に、溶液から取り出し、正極構造体を作製した。

【評価】

上記で得られた高分子固体電解質膜および正・負極構造体について、以下の評価を行った。

<目視観察>

- 10 上記各例で得られた正・負極構造体を観察したところ、マレイン酸モノメチルエステルを含まない比較例1以外のフッ化ビニリデン系共重合体を使用した構造体においては、電極合剤層がアルミ箔または銅箔に強く接着しており、活物質の剥離が見られなかったのに対し、比較例1で得たフッ化ビニリデン系共重合体を使用した構造体においては、アルミ箔または銅箔から活物質が容易に剥離し、電極構造体として使用できないものであった。

<負極剥離強度>

- 20 なお、電解液に浸漬する前の参考例および比較例の乾燥負極構造体における電極活物質の集電基体からの剥離強度を、JIS K6854に準拠して180°の剥離試験により測定したところ、下表1の結果が得られた。これは各電極においてフッ化ビニリデン系共重合体をバインダーとして使用した時の接着力を示すものである。

<イオン伝導度の測定>

- 25 露点が-70℃の窒素気流下で前記の各ゲル状固体電解質膜をポンチで打ち抜き、円盤状のフィルムを得た。これを二枚のSUS電極ではさみ2016型（直径20mm×厚み1.6mm）のコイン型電池の中に

収納した後、大気中に取り出した。このコイン型電池を用いていわゆる Cole-Cole-Plot 法により固体電解質の抵抗値を求めた。即ち、コイン型電池の両極に周波数 0.5 mHz から 500 kHz で出力電圧 5 mV の交流電圧を印加したときの電流を測定して、その複素インピーダンスを求めた。次に各周波数で得られた複素インピーダンスを複素平面上にプロットし、実軸との交点を求め、交点の示す値を固体電解質膜の抵抗値とした。この測定の原理は SUS 電極がリチウムイオンと合金を作らず電荷移動反応を行わないので、複素インピーダンスの複素平面上の軌跡は実軸に垂直な半無限直線となるからである。得られた抵抗値を測定した固体電解質の厚みと面積で補正することにより、比抵抗値が得られ、その逆数を持ってイオン伝導度とした。この様にして室温 25℃での各固体電解質膜のイオン伝導度を求めたところ下表 1 の結果が得られた。

<形状保持温度>

上記各例でそれぞれ得られたゲル状高分子固体電解質膜を、それぞれ、20×30 mm の矩形試験片として細分化したのち、各例の試験片を 20～100℃の範囲で 10℃間隔で保持した小型密閉容器に入れ、それぞれ 1 時間保持した後に取り出し、室温まで冷却して、その形状の変化を目視で観察した。そして、各試験片についてその形状変化が認められない保持温度をもって、形状保持温度とした。結果を表 1 に記す。

表 1

使用した 共重合体	VDF/HFP/MMM	負極剥離強度 [g/mm]	高分子固体電解質膜	
			イオン伝導度 [S/cm]	形状保持温度 [°C]
参考例 1	93/ 7/ 2	29	4.1×10^{-3}	50
実施例 1A	同上 (化学架橋)	—	7.9×10^{-3}	100
実施例 1B	同上 (物理架橋)	—	7.1×10^{-3}	80
参考例 2	93/7 (3FCI) /1 (AGE)	32	3.5×10^{-3}	50
実施例 2A	同上 (化学架橋)	—	7.5×10^{-3}	100
実施例 2B	同上 (物理架橋)	—	6.6×10^{-3}	80
参考例 3	74/26/ 1	32	5.3×10^{-3}	30
実施例 3A	同上 (化学架橋)	—	8.4×10^{-3}	100
実施例 3B	同上 (物理架橋)	—	8.3×10^{-3}	80
参考例 4	84/16/ 1	31	—	—
実施例 4A	同上 (化学架橋)	—	—	—
実施例 4B	同上 (物理架橋)	—	—	—
比較例 1	92/ 8/ 0	3.1	1.5×10^{-3}	40
比較例 2	99/ 0/ 1	15	6.1×10^{-7}	100

VDF: フッ化ビニリデン、HFP: ヘキサフルオロプロピレン、

3FCI: 3フッ化モノ塩化エチレン、

MMM: マレイン酸モノメチルエステル、

AGE: アクリルグリシジルエーテル

表 1 によれば、電解液を含まない状態での乾燥負極剥離強度として、
不飽和二塩基酸モノエステルであるマレイン酸モノメチルエステルを
含まない比較例 1 の負極剥離強度に比べて、これを含む参考例 1～4 では
高い負極の剥離強度が得られている。また、同じマレイン酸モノメチル
エステルを含む系においても、ヘキサフルオロプロピレンあるいは 3フ
ッ化モノ塩化エチレンを含むことによりフッ化ビニリデン含量を低下さ
せた参考例 1～4 の負極剥離強度 (29～31 g/mm) はフッ化ビニ
リデン含量の高い比較例 2 のそれ (15 g/mm) に比べて高いことが

わかる。これはフッ化ビニリデン含量の低下に伴うゴム特性の増大に起因するものと解される。

更に表 1 によれば、参考例のフッ化ビニリデン系共重合体を架橋することにより得られた本発明のゲル状高分子固体電解質膜は、形状保持温度で代表される耐熱性が著しく向上するとともに、おそらくはゴム性の増大により、イオン伝導度も向上している。

(電池の作製と評価)

上記参考例 1 および 2、対応する実施例ならびに比較例 1 で作製した正極・負極の電極構造体間に同実施例および比較例で得られた高分子固体電解質膜を挟みこみ、電池を作製した。25℃または60℃の温度において、3 mA の定電流で 4.2 V まで充電後、1.5 時間定電圧で充電を継続し、その後 3 mA の定電流で 2.5 V まで放電する充放電サイクルを 30 回繰り返し、30 回目の容量保持率を測定した。結果を下表 2 中に示す。

表 2

高分子マトリックス				30 回目の容量保持率	
	正極層	中間層	負極層	25℃ 25℃における 30 回目の容量保持率	60℃ 60℃における 30 回目の容量保持率
参考例 1	未架橋	未架橋	未架橋	96.2 %	短絡*
実施例 1A	未架橋	化学架橋	化学架橋	96.5 %	90.1 %
実施例 1B	未架橋	物理架橋	物理架橋	96.8 %	92.3 %
参考例 2	未架橋	未架橋	未架橋	95.8 %	—
実施例 2A	未架橋	化学架橋	化学架橋	96.2 %	—
実施例 2B	未架橋	物理架橋	物理架橋	96.3 %	—
比較例 1	未架橋	未架橋	未架橋	92.1 %	—

*：初回から電流が流れ過ぎ、充電できなかった。

上表 2 を見れば本発明による高分子固体電解質膜は、従来のフッ化ビ

ニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（比較例1）からなる高分子固体電解質膜に比べて、おそらくは集電基体等との接着性の改善および架橋により改善された耐熱性を通じて安定した特性を有する電池を与えていることがわかる。

5 [産業上の利用可能性]

10 上述したように、不飽和二塩基酸モノエステルまたはエポキシ基を有するビニル単量体と共重合させたフッ化ビニリデン含量が50～97モル%であり且つ架橋されたフッ化ビニリデン系共重合体を高分子マトリックスとして用いてなる高分子固体電解質により、非水系電池の正極層、
負極層および中間ゲル層からなる積層構造を形成することにより、改善された集電基体との密着性、粉末電極材料の保持機能ならびにイオン伝導性の向上、更には顕著に向上した耐熱性を通じて、非水系電池の特性向上が得られる。

請 求 の 範 囲

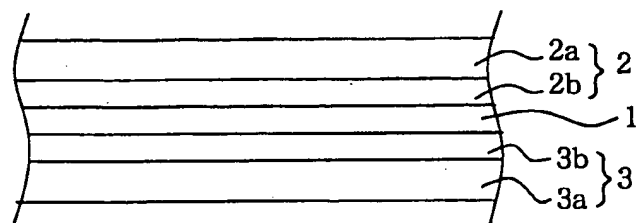
1. フッ化ビニリデン単量体を50～97モル%含み、かつ不飽和二塩基酸のモノエステルまたはエポキシ基を含有するビニル単量体を0.1～5モル%含み、更に架橋されているフッ化ビニリデン系共重合体。
2. フッ化ビニリデン系共重合体がポリアミン類、ポリオール類および、不飽和結合を有する重合性架橋剤から選ばれた架橋剤と、ラジカル発生剤との存在下に架橋されてなる請求の範囲1に記載のフッ化ビニリデン系共重合体。
3. フッ化ビニリデン系共重合体が電子線またはガンマー線の照射により架橋されてなる請求の範囲1に記載のフッ化ビニリデン系共重合体。
4. 請求の範囲1～3のいずれかに記載のフッ化ビニリデン系共重合体からなる高分子マトリックスに非水系電解液を含浸させてなる高分子固体電解質。
5. リチウムを吸蔵放出する正極材料からなる正極と、同じくリチウムを吸蔵放出する負極材料からなる負極を備えた二次電池形成用の高分子固体電解質であって、請求の範囲1～3のいずれかに記載のフッ化ビニリデン系共重合体により正極または負極を構成する粉末電極材料を結着保持させて電極構造体を形成させ、且つ非水系電解液を含浸させることにより、該フッ化ビニリデン系共重合体がゲル状固体電解質とされ、粉末電極材料と一体の電極構造物として形成された高分子固体電解質。
6. 粉末電極材料がカーボンブラックからなる導電助剤を含む請求の範囲5に記載の高分子固体電解質。
7. 正極と負極との間に請求の範囲4に記載の高分子固体電解質を有する非水系電池。
8. 正極と負極との間に請求の範囲5に記載の高分子固体電解質を有

する非水系電池。

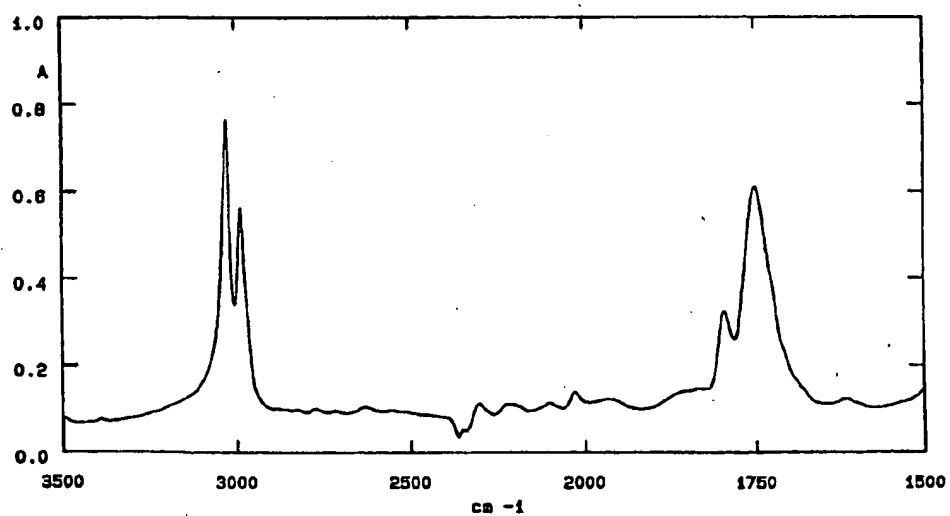
9. 正極と負極との間に請求の範囲 6 に記載の高分子固体電解質を有する非水系電池。

1/3

第 1 図

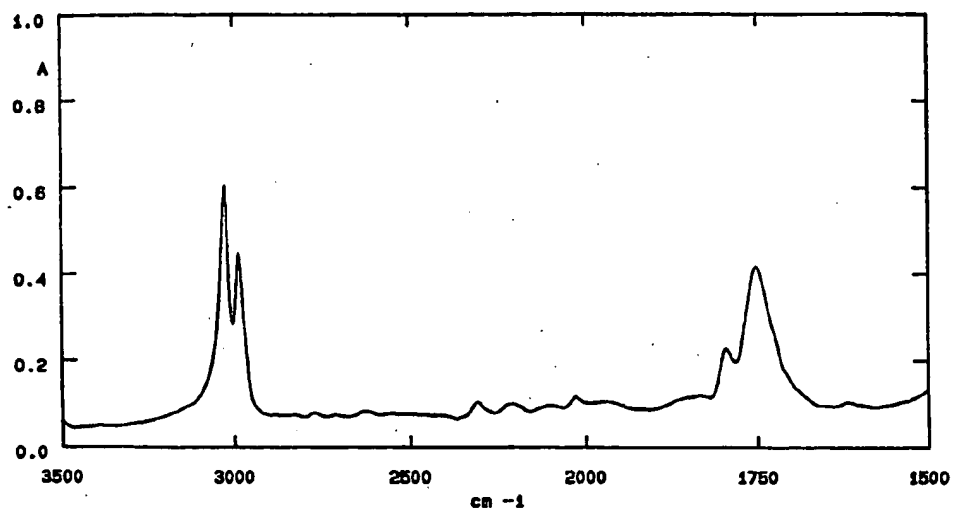


第 2 図

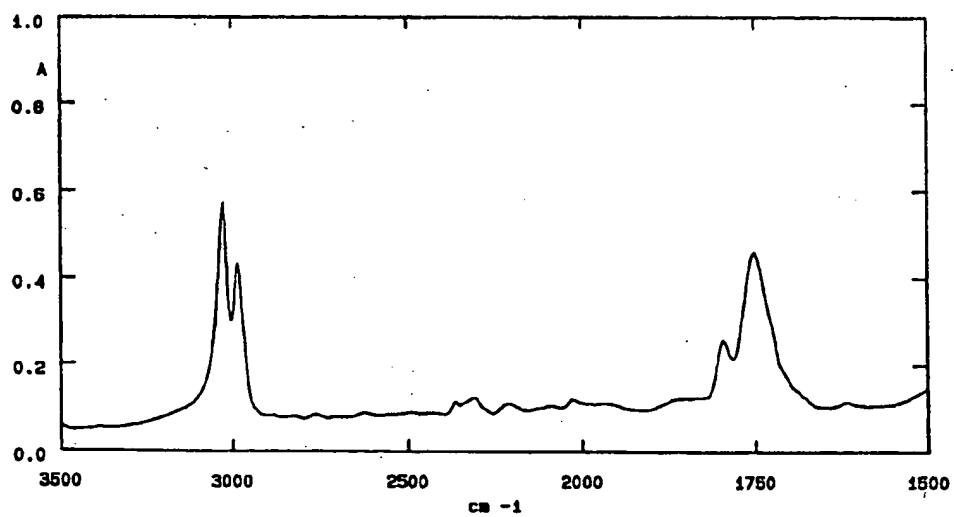


2/3

第 3 図

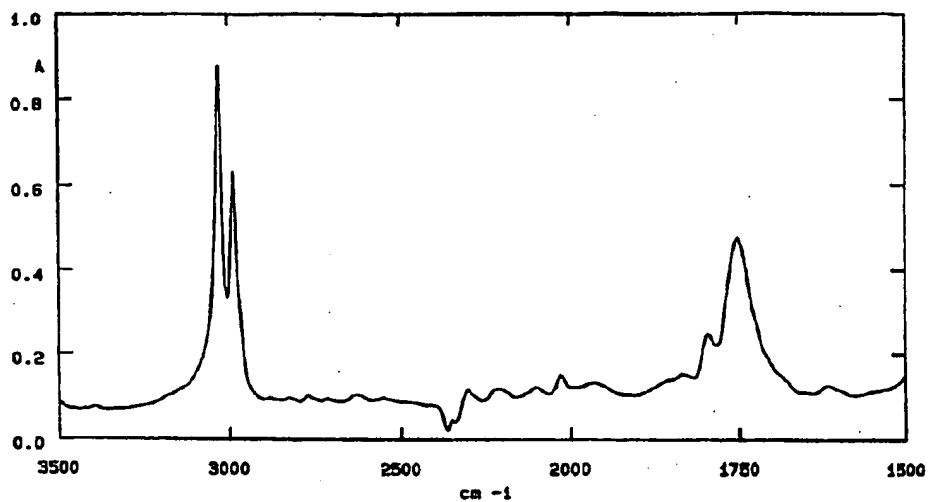


第 4 図

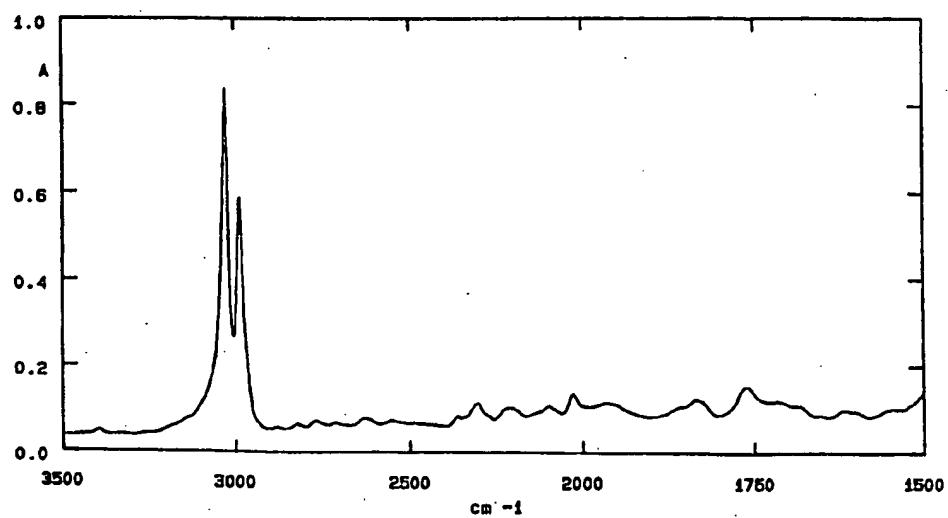


3/3

第 5 図



第 6 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F214/22, C08L27/16, H01B1/12, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F214/22, C08L27/16, H01B1/12, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-12639, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14. 01. 97), Claims ; page 4, right column, lines 42 to 48 ; page 5, right column, line 35 to page 6, right column, line 37 & EP, 751157, A1 & US, 5739234, A	1-2 3-9
X A	JP, 2-604, A (Daikin Industries, Ltd.), 5 January, 1990 (05. 01. 90), Claims ; page 2, upper left column, line 10 to lower left column, line 2 ; page 3, upper left column, line 5 to upper right column, line 3 (Family: none)	1-3 4-9
X A	JP, 62-260806, A (Daikin Industries, Ltd.), 13 November, 1987 (13. 11. 87), Claims ; page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper left column, line 4 (Family: none)	1-3 4-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 October, 1998 (20. 10. 98)

Date of mailing of the international search report
4 November, 1998 (04. 11. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

06/02/2003, EAST Version: 1.03.0002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-17109, A (Atochem), 25 January, 1991 (25. 01. 91),	1-2
Y	Claims ; page 6, lower right column, lines 5 to 13	3
A	& EP, 396444, A & US, 5082911, A	4-9
Y	JP, 9-22737, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21. 01. 97), Claims ; page 4, left column, line 31 to right column, line 32 (Family: none)	4-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

06/02/2003, EAST Version: 1.03.0002

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F214/22, C08L27/16, H01B1/12,
H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F214/22, C08L27/16, H01B1/12,
H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-12639, A (呉羽化学工業株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 01. 97), 特許請求の範囲, 第4頁右欄42-48行, 第5頁右欄35行-第 6頁右欄37行&EP, 751157, A1&US, 573923 4, A	1-2 3-9
X A	J P, 2-604, A (ダイキン工業株式会社) 5. 1月. 1990 (05. 01. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄10行-左下欄2行, 第3頁左上欄 5行-右上欄3行 (ファミリーなし)	1-3 4-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 98

国際調査報告の発送日

04.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4 J 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 62-260806, A (ダイキン工業株式会社) 13. 11月. 1987 (13. 11. 87), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄8行-第3頁左上欄4行 (ファミリーなし)	1-3 4-9
X Y A	J P, 3-17109, A (アトケム) 25. 1月. 1991 (25. 01. 91), 特許請求の範囲, 第6頁右下欄5-13行&EP, 396444, A&US, 5082911, A	1-2 3 4-9
Y	J P, 9-22737, A (東芝電池株式会社) 21. 1月. 1997 (21. 01. 97), 特許請求の範囲, 第4頁左欄31行-右欄32行 (ファミリーなし)	4-9